

OM PLATINAS METYLSULFINBASER.

AKADEMISK AFHANDLING,

SOM MED TILLSTÅND AF VIDTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETEN I LUND

FÖR ERHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

Å KEMISKA LÄROSALEN TISDAGEN DEN 25 MAJ 1886, KL. 10 F. M.

AF

CLAËS ENEBUSKE, SKÅN.,

FIL. LICENTIAT, APOTEKARE,

AMANUENS VID MED.-KEM. INSTITUTIONEN.

LUND 1886.

MALMSTRÖM & KOMP:S BOKTRYCKERI.

TILL MIN MODER.

Utgörande den viktigaste representanten för en grupp af element, som kan sägas i viss mån bilda en liten kemi för sig, är platinametallen främst bärare af de kemiska egendomligheter, som gifva berättigande åt detta omdöme om gruppen i dess helhet.

Det är särskildt genom kloro-, bromo- och jodosyrorna och de mot dem svarande kloro-, bromo- och jodosalterna samt främst de kopplade radikalerna med qväfve och några andra element, som åt platinakemin förlänas dess egendomliga prägel.

Dessa senare föreningar äro såsom bekant utmärkta genom egendomligheter, som ställa dem så att säga på öfvergången till organiska kemin, liksom platinan genom sina allmänna kemiska egenskaper intager en öfvergångställning till elementet kol. Det intresse de erbjuda, såväl i och för sig, som genom sin gränsställning till kolföreningarne, har framkallat talrika undersökningar af ett stort antal forskare. Och genom den belysning, som kännedomen om dem gifvit åt talrika analoga organiska föreningar samt ej minst genom det sammanhang, som studiet af ifrågavarande föreningar haft med utvecklingen af kopplingsbegreppet, insigten om atomernas verkliga storlek och åsigten om elementens vexlande mättningskapacitet, hafva dessa undersökningar varit af stor betydelse för den kemiska vetenskapen ¹.

¹ De arbeten, som jag hufvudsakligen rådfrågat, der ej särskild källa finnes citerad, äro: C. W. BLOMSTRAND: Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869. H. E. ROSCOE und C. SCHORLEMMER: Ausführliches Lehrbuch d. Chemie, Braunschweig 1877—1879. GMELIN—KRAUT's Handbuch der Chemie Bd. 3, Heidelberg 1875.

Särskildt hafva de så kallade ammoniakaliska platinaföreningarne utgjort föremål för ifriga undersökningar.

Med den uppgift jag här förelagt mig sammanhänger ej att gifva en framställning af den historiska utvecklingsgången af vår kännedom om dessa föreningar och de kontroverser, som förts mellan forskarne på detta område, angående deras konstitution. Men då de föreningar, för hvilka jag i fortsättningen af min framställning skall redogöra, hafva sina motsvarigheter ibland platinas ammoniakföreningar, kan jag ej undgå att i korthet erinra om några hufvudpunkter af de resultat, som framgått ur dessa senares studium.

Genom inverkan af ammoniak på platinaklorur erhöll MAGNUS ¹ ett efter honom uppkalladt grönt salt, hvars empiriska sammansättning finner sitt uttryck i formeln $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. GROS ² framställde derur genom inverkan af salpetersyra ett salt, som vid behandling med klornatrium gaf en förening, hvars af de analytiska resultaten härledda formel var $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ (kloriden af Gros' bas). REISET ³ erhöll genom inverkan af kokande ammoniak på Magnus' gröna salt en förening med dubbelt så mycket ammoniak som detta eller $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (klorid af Reisets första bas). Och genom upphettning af en lösning af den motsvarande jodiden, produktens dekomposition med silfverniträt och filtratets behandling med klorvätesyra erhöll han en med Magnus' gröna salt isomer förening, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (kloriden af Reisets andra bas) ⁴. PEYRONE ⁵ erhöll genom olika beredningsmetoder klorider af differenta egenskaper men med samma empiriska formel som Magnus gröna salt och Reisets andra klorid. Han visade äfven, att Magnus' gröna salt bildas af platinaklorur och kloriden af Reisets första bas, hvarför han uppfattar detta salt såsom ett dubbelsalt af de båda senare, således $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$, en uppfattning, som senare bekräftades af CLEVE ⁶, då han fann, att silfverniträt dekomponerar saltet under bild-

¹ Pogg. Ann. Bd. 14 p. 239 (1828).

² Annalen der Pharmacie Bd 27, pag. 241 (1838).

³ Comptes rendus de l'Acad. des sciences. T. X, p. 870 (1840).

⁴ Annales de Chimie et de Physique, Bd XI, p. 417 (1844).

⁵ Ann. der Chemie und Pharmacie 51, p. 1 (1844), 55, p. 205 (1845) och 61, p. 180 (1847).

⁶ CLEVE. Om ammoniakaliska platinaföreningar. Upsala Vet. Soc. Acta 1866, p. 26.

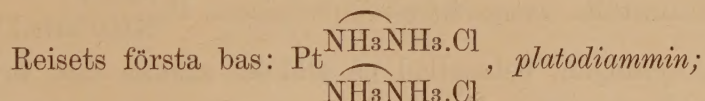
ning af platoklorsilfver och platodiammin-nitrat. GERHARDT ¹ fann, att vid inverkan af klor på kloriden af Reisetts andra bas erhöles en förening med dubbelt så hög klorhalt eller $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ (klorid af *Gerhardts bas*).

Dessa föreningar blefvo utgångspunkter för talrika undersökningar. Olika tolkningar af dessa egendomliga kroppars sammansättning framställdes af de nämde kemisterna såväl som af många andra framstående forskare, som bearbetat detta område.

CLEVE, som genom sina utförliga undersökningar framför andra bidragit till vår kännedom om hithörande ämnen, lemnar i sina monografier öfver de ammoniakaliska platinaföreningarne ² en öfversigt öfver föregående forskares arbeten och redogör för talrika nya föreningar.

I sin uppsats „om några isomera platinabaser“ ³ ansluter sig CLEVE till den uppfattning af de ammoniakaliska platinaföreningarnes konstitution, som BLOMSTRAND utvecklat i sitt 1869 utgifna arbete „Die Chemie der Jetztzeit“. I öfverensstämmelse med Berzelii kopplingsteori anser BLOMSTRAND ⁴ i likhet med BRAUN ammoniaken kopplad vid metallen, icke inaktivt, såsom CLAUS m. fl. hålla före, utan så, att den tillsammans med metallen bildar en aktiv radikal. Sambandet inom radikalen, hvarom Berzelii kopplingsformel ej lemnar någon upplysning, förklaras i öfverensstämmelse med den långt senare än Berzelii formel utvecklade åsigten om elementens vexlande mättningskapacitet såsom beroende derpå, att *qväfvets* mättningskapacitet stegras till

5-atomighet. Formeln för t. ex. Reisetts andra klorid blir $\text{Pt} \overset{\text{v}}{\text{NH}_3\text{Cl}} \text{NH}_3\text{Cl}$. BLOMSTRAND antager med någon förändring de af GERHARDT föreslagna benämningarne och uttrycker sammansättningen af de då säkert kända fyra hithörande baserna genom följande formler:



¹ Ann. der Chemie und Pharmaci. Bd. 76, pag. 307 (1850).

² CLEVE. Om ammoniakaliska platinaföreningar (1886). CLEVE. On ammoniacal platinum bases; Kgl. Sv. Vet. Ak. H. B. 10, N:o 9 (1871).

³ Öfvers. af Kgl. Vet. Ak. Handl. 1870, N:o 7, p. 777.

⁴ l. c. pag. 281.

Riesets andra bas: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, *platosammin*;

Gros' bas: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, *platindiammin*;

Gerhardts bas: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, *platinammin*.

De ofvan omtalade, af PEYRONE framställda och med Magnus' gröna salt isomera kloriderna undersöktes närmre af CLEVE. I sin ofvan citerade uppsats, „om några isomera platinabaser“, beskriver författaren en serie salter, isomera med motsvarande af Riesets andra bas. För att förklara isomerin antar han, att i Riesets bas platinans begge frändskapsenheter skulle vara bundna vid ammoniak, men uti den isomera basen blott den ena af de begge frändskapsenheterna bunden vid tvenne molekyler ammoniak (diammoniak) eller i atomistiska formler uttryckt:

Reisets klorid: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{Cl} \end{smallmatrix}$

Peyrones klorid: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

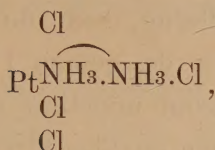
Denna åsigt delades af BLOMSTRAND¹, som föreslog för den senare basen benämningen *platosemidiammin*.

Rigtigheten af sitt antagande lyckades det CLEVE² kort tid derefter att experimentelt bevisa genom att med platosemidiamminklorid till utgångspunkt framställa *ammoniak-anilinföreningen* $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3.\text{I} \\ \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5.\text{I} \end{smallmatrix}$, då deremot platosamminföreningen, behandlad på alldeles samma sätt, erhöles tillbaka såsom sådan.

Genom att behandla platosemidiamminklorid med klor erhöles CLEVE kloriden af motsvarande fyrvärdiga bas,

¹ Öfversigt af K. Vet. Ak. Förh. 1870, pag. 777.

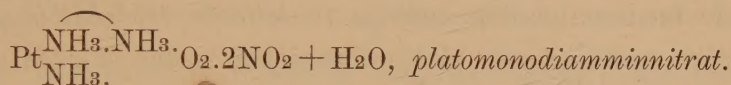
² Ibidem 1871 p. 177.



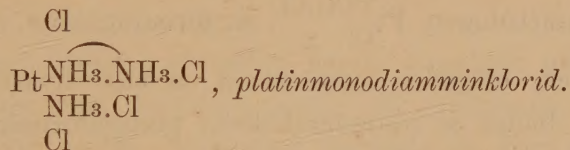
som BLOMSTRAND i analogi med de öfriga basernas benämningar kallar *platinsemidiammin*.

Ännu en af PEYRONE framställd, med Magnus' gröna salt isomer förening har CLEVE¹ undersökt. Han erhöll densamma vid sidan af andra produkter genom att sätta ammoniak i öfverskott till en kall lösning af platinaklorur i klorvätesyra.

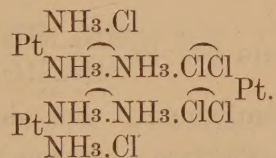
Då denna förening dekomponerades med silfvernitratt, erhöles under afskiljande af klorsilfver och platinaklorur ett nitrat, sammansatt enligt formeln



Vid behandling med kungsvatten erhöles deraf kloriden af motsvarande 4-atomiga bas:



Då till platomonodiamminnitratets lösning sattes platoklorkalium erhöles tillbaka den från början undersökta föreningen, som derigenom bevisades vara dubbelsalt af platinaklorur och platomonodiamminklorid, alltså sammansatt enligt formeln:

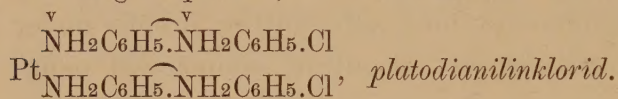


Öfriga hithörande föreningar, ehuru af stort intresse från många synpunkter, förbigår jag här, då de ej erbjuda jemförelsepunkter med de föreningar, som jag skall beskrifva.

¹ CLEVE. Isomerier uti den oorganiska kemin. Öfvers. af K. V. A. Förh. 1871 p. 177. CLEVE. On ammoniacal platinum bases, K. V. A. Handl. Bd. 10, N:o 9.

Ifrån den isolerade ställning, som de ammoniakaliska platinaföreningarna länge intogo, hafva de genom i synnerhet de tre senaste årtiondenas forskningar småningom uppstigit till rang af prototyper för ett stort antal grupper af med dem analoga föreningar, ej blott bland platinas utan äfven flera andra metallers föreningar.

Jag vill i detta sammanhang erinra om de platinaföreningar, i hvilka ammoniakens rol delvis eller helt och hållet öfvertagits af organiska radikaler såsom *anilin*, *metylammin*, *etylamin*, *pyridin*, *pikolin*, *kinolin*, *piperidin* m. fl. I alla dessa föreningar är det liksom i ammoniakföreningarna det 5-atomiga qväfvet, som förmedlar sambandet inom radikalen, t. ex.



Äfven de med ammoniak analoga *trietylfosfin*, *trietylstibin* och *trietylarzin* gifva några motsvarande platinaföreningar¹, der således qväfvets rol öfvertagits af respective *fosfor*, *antimon* och *arsenik*. Och SCHÜTSENBERGER² har genom inverkan af fosforpentaklorid på metallisk platina erhållit en klorid af sammansättningen $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{PCl}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, en förening, som, oafsedt sina egendomliga reaktioner, erbjuder intresset af en bas, hvars sammansättning saknar motstycke bland de ammoniakaliska platinaföreningarna.

Till samma slag af föreningar äro, såsom BLOMSTRAND visat, äfven att hänföra det redan 1822 af GMELIN upptäckta och efter honom benämnda salt, som vi nu kalla *platocyankalium* jämte dess derivater. Uppfattadt såsom kaliumsalt af den kopplade radikalen *platocyan* $\begin{array}{c} \text{K} \cdot \text{CN} \cdot \text{CN} \\ \text{K} \cdot \text{CN} \cdot \text{CN} \end{array} \text{Pt}$ framstår det fullt analogt med Reises bas $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array}$.

Många kemiska egenskaper³ hos de af LANG först framställda *platonitriterna* låta svårligen förklara sig utan att antaga dem vara föreningar af en med de förutnämnda likartad kopplad radikal⁴.

¹ HOFMAN. Ann. der Chemie und Pharmacie CIII, p. 357 (1857).

² SCHÜTSENBERGER. Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1872, I p. 482 och II p. 101.

³ LANG. Om några nya platinaoxidföreningar, Upsala 1861.

⁴ BLOMSTRAND. Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs,

Det är dock ej ensamt qväfvegruppens element, som med platina bilda kopplade radikaler.

Äfven några element inom syregruppen i vidsträckt mening, som såsom radikalbildare framför öfriga intaga en plats motsvarande qväfvets bland de uddaatomiga elementen ha befunnits förmå träda i förbindelse med platina på samma sätt. Hithörande äro de af ZEISE ¹ upptäckta och äfven af några andra kemister studerade *etylen-* och *acetonföreningarna* med platina. Utan tvifvel ha i dessa föreningar *kolatomerna* samma kemiska rol som qväfvet i ammoniakföreningarna ². Jag nämner ibland dessa den af GRIESS & MARTIUS ³ framställda *etylenföreningen* $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}}$. Denna jämte den af SCHÜTZENBERGER ⁴ upptäckta *platokarbonylföreningen* $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{COCl}}$ och den ofvan nämnda $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{PCl}_3\cdot\text{Cl}}$ representera en föreningsform, som, såsom ofvan anförts, saknar motsvarighet ibland de ammoniakaliska platinaföreningarna.

Exempel på kopplade platinaföreningar med *svafvel* lemna de af LANG undersökta *svafvelsyrliga* salterna, hvars egenskaper vittna om, att de ej äro dubbelsalter i vanlig mening ⁵.

Till den långa raden af redan kända kopplade platinaradikaler fogades en ny serie och dermed uppslag till ytterligare andra genom de undersökningar, för hvilka BLOMSTRAND lemnade en kort redogörelse i sin uti Journal für praktische Chemie publicerade uppsats; „Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels“ ⁶.

Utgående från den förutsättningen, att liksom metallammoniakföreningarna lemnade talande bevis för qväfvets 5-atomighet, så skulle äfven kunna vinnas bevis för svaflets 4-atomighet på motsvarande sätt, inledde

¹ Pogg. Ann. 21 p. 497 (1831).

² Jemför CLEVE. On ammoniacal platinum bases, p. 85: „In general the organo-metallic compounds containing diatomic radicles are probably analogous to the ammonia-metallic compounds, but they are for the present very little known“.

³ GRIESS & MARTIUS. Ann. der Chem. und Pharm. 120 p. 324 (1861).

⁴ Schützenberger. Bullet. de la Soc. Chem. de Paris 1870 Juillet p. 17.

⁵ LANG. Om några nya platinaoxidulföreningar, Upsala 1861. BLOMSTRAND. Chemie der Jetztzeit p. 355.

⁶ BLOMSTRAND. Journ. f. pr. Chem. Bd. 27 p. 161 (1883); äfven Overs. over d. K. D. Vidensk. Selsk. Forh. 1882, p. 251.

författaren till nämde uppsats en undersökning öfver *alkylsulfidernas* förhållande vid inverkan på platoklorkalium. „Wie sich $\overset{\text{III}}{\text{N}}$ zu $\overset{\text{V}}{\text{N}}$ verhält, so verhält sich auch $\overset{\text{II}}{\text{S}}$ zu $\overset{\text{IV}}{\text{S}}$. Wie NH_3 wegen seiner zwei noch ruhenden Verwandtschaftseinheiten als verbindendes Glied zwischen den beiden entgegengesetzten Gliedern eines Metallchlorids, MCl , eingehen kann, unter Bildung eines positiven *Metallamminradicals*, welches viel besser als das Metall für sich den Forderungen des Chlors entspricht; so muss SR_2 — dass SH_2 nicht dazu befähigt ist, zeigt schon das Fehlen des Wasserstoffsulfidchlorids $\text{SH}_3.\text{Cl}$ — in ähnlicher Weise zur Entstehung vom Chlorid eines ebenfalls, wenn auch schwächer basischen *Metallsulfidradicals* anlass geben oder kurz gefasst: die Verbindungen



müssen einander entsprechen“¹. Dessa förutsättningar, som, såsom författaren anmärker, endast äro möjliga från synpunkten af svaflets *verlande atomvärde*, bekräftades fullständigt af de experimentella resultaten.

Redan 1853 hade A. LOIR² framställt och analyserat en förening mellan *etylsulfid* och *quicksilfverklorid*, $\text{HgCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ samt en af *etylsulfid* och *platinaklorid*, $\text{PtCl}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ äfvensom motsvarande föreningar med *metylsulfid*; men han egnade ej särskild uppmärksamhet åt dessa föreningar.

BLOMSTRAND³ erhöll genom att skaka en lösning af platoklorkalium med *etylsulfid*, noga uppvägd efter 2 mol., en tung gul fällning efter reaktionsformeln:



Kristalliserad ur alkohol lemnade den lifligt gula, korta prismer med smältpunkten liggande vid 81° . Då denna klorid behandlades med ytterligare 2 mol. etylsulfid, upptogs den småningom af sulfiden, bildande en halfflytande massa, som småningom löstes under afskiljande af ungefär samma mängd etylsulfid som blifvit ytterligare tillsatt. Lösningen, lemnad till frivillig afdunstning, afsatte gulaktiga kristallkrustor, som enligt analysen

¹ l. c. p. 189.

² A. LOIR. Ueber die Verbindungen des Schwefelätyls und des Schwefelmetyls mit Chlormetallen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, 371.

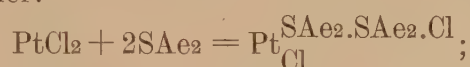
³ Journal f. pr. Chem. Bd. 27, p. 190 o. f.

⁴ $\text{Ae} = \text{C}_2\text{H}_5$.

egde samma sammansättning som den ursprungligen använda kloriden med 2 mol. Ae_2S , men som efter omkristallisering ur alkohol lemnade blekgula, stora, tunna taflor, smältande vid 106°C .

Detta förklaras på samma sätt som motsvarande förut kända förlopp vid inverkan af ammoniak på platinaklorur. Liksom genom platinans ininflytande stegring inträder i de 5-atomiga qväfveatomernas förmåga att uppträda kopplade vid hvarandra, sålunda åstadkommande bildning af en ännu kraftigare positiv radikal, så kunde äfven motsvarande förhållande tänkas ega rum vid svafvet.

Första stadiet af etylsulfidens inverkan finge alltså sitt uttryck i denna reaktionsformel:



och produkten blir *platosemiedietylsulfinklorid* ¹.

Genom inverkan af ytterligare 2 mol. SAe_2 skulle följande reaktion inträda:



d. ä. *platodietylsulfinklorid*.

Genom upphettning af Reisets första klorid erhålles under förlust af 2 mol. NH_3 kloriden af Reisets andra bas. Den motsvarande reaktionen vid sulfimbasen sker vida lättare och redan vid lösningens frivilliga afdunstning. Reaktionens förlopp blir:



således *platosetylsulfinklorid*.

I det citerade arbetet lemnas dessutom några allmänna notiser om *haloidföreningarne* af etylsulfimbasen, om *sulfatet* $\text{Pt}(\text{SAe}_2)_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, *nitratet* och *nitritet*.

Professor BLOMSTRAND har godhetsfullt åt mig öfverlåtit undersökningen af *metylsulfids* förhållande till platinasalter. Det är resultaten af dessa undersökningar, som jag här framlägger.

Till Docent M. WEIBULL står jag i tacksam förbindelse för meddelanden om de kristallografiska undersökningar, som han utfört å en del af mig framställda föreningar.

¹ BLOMSTRAND l. c. p. 198.

Innan jag öfvergår till den detaljerade redogörelsen för de föreningar jag undersökt, anser jag lämpligt att gifva en framställning af metylsulfidens allmänna reaktionsförhållande till platinoklorur, då jag på samma gång blir i tillfälle att utveckla det genetiska sambandet emellan de sulfinbaser, till hvilka föreningarne referera sig.

Om metylsulfid sättes droppvis till en lösning af platoklorväte, bildas en i början röd, pulverformig fällning, som hastigt ändrar utseende, blir gul och flockig. Enär mina försök visat, att förhållandet vid användande af platoklorkalium i stället för platoklorväte är enahanda, men att reaktionen dervid lättare låter begränsa sig i sina olika stadier, har jag föredragit att använda detta salt vid mina undersökningar.

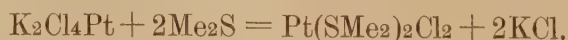
Platoklorkalium i torrt pulver afficieras endast obetydligt af metylsulfid såväl vid lägre temperatur som vid metylsulfidens kokningstemperatur.

Om en lösning af platoklorkalium i vatten upphettas till kokning och gas af metylsulfid inledes i den kokande vätskan, kan obegränsad mängd af sulfiden passera igenom utan att något upptages. Enda effekten blir att platinasaltet småningom sönderdelas och afsätter reducerad platina. Sänkes temperaturen till omkring 80° och metylsulfiden tillsättes droppvis under omskakning, upptages den; och vid fortsatt tillförande af sulfiden erhålles en i en gul vätska uppslammad flockig, gul fällning. Reaktionen förlöper lättare och med mindre förlust af metylsulfid vid 50—60°. Fällningen, torkad, löses i kokhet alkohol och ännu bättre i kloroform. Ur denna senare lösning afsätter sig vid frivillig afdunstning af lösningsvätskan citrongula, genomskinliga, monoklina kristaller med inblandning af en mindre mängd svafvelgula, ogenomskinliga, qvadratiska.

Analysens resultat visar, att båda dessa kroppar äro isomera och sammansatta enl. formeln



Om deremot en lösning af platoklorkalium vid rumstemperatur eller lägre sammanskakas med metylsulfid, afvägd efter 2 mol., så afsätter sig straxt en pulverformig, ljusröd fällning, under det den färglösa och nästan luktlösa vätskan endast håller klorkalium i lösning. Reaktionen synes således försiggå efter formeln:



¹ Me = CH₃.

Och analysens resultat bestyrker, att äfven denna kropp, som är olöslig såväl i alkohol som kloroform, är isomer med de båda nyssnämnda kloriderna.

Om de båda kristalliserade kloriderna omsättas till sulfat genom skakning med silfversulfat, sulfatlösningarne fällas med jodkalium och de sålunda erhållna jodiderna återföras till klorid, erhålles ej tillbaka respektive monoklin och kvadratisk utan i båda fallen endast kvadratisk. Derivat af den monoklina kloriden erhålles ej annat än såsom inblandning i underordnad mängd i föreningar, som låta hänföra sig till den kvadratiske kloriden. Kort sagt, den monoklina öfverföres lätt till den isomera kvadratiske. Denna senare deremot är beständig, låter sig återföras såsom sådan ur de föreningar, för hvilkas framställande den tjänat såsom utgångspunkt.

Detta visar, att i den kvadratiske kloriden bindningen inom molekulen är mera fast, i den monoklina deremot lösare, så att den medgifver en omflyttning af atomerna till en ställning, som bättre motsvarar deras mättningssträfvän.

Det förefaller genast sannolikt, att dessa båda klorider motsvara de nyss nämnda af BLOMSTRAND framställda platosemidietylsulfinklorid och platosetyl-sulfinklorid, att de således äro

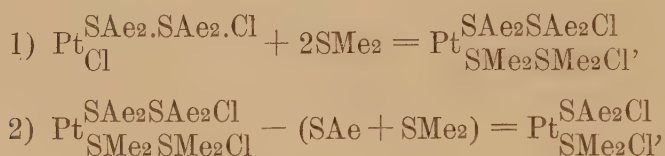


Den mera symmetriska byggnad, som uttryckes genom den senare formeln, ger anledning vänta, att den så sammansatta kroppen skall vara mera beständig än den, hvars sammansättning uttryckes genom den förra, hvars benägenhet att öfvergå i den senare måste förefalla mera sannolik än det motsatta förloppet. Jag anser därför den monoklina kloriden vara platosemidietylsulfinklorid $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SMe}_2.\text{SMe}_2.\text{Cl}}$, den kvadratiske platometylsulfinklorid, $\text{Pt}_{\text{SMe}_2.\text{Cl}}^{\text{SMe}_2.\text{Cl}}$.

I likhet med hvad fallet är med etylsulfinkloriden kan metylsulfinklorid genom skakning med vatten och metylsulfid bringas att upptaga ytterligare 2 mol. Me_2S . Och den sålunda erhållna lösningen förhåller sig,

såsom jag längre fram skall visa, såsom om den innehölle platodimetylsulfinklorid. Liksom dietylsulfinklorid, så sönderdelas äfven dimetylsulfinklorid vid lösningens frivilliga afdunstning och afsätter gula, hopfildade små kristaller. Men i olikhet med förloppet vid etylsulfinföreningen ¹ blir här produkten ej platometylsulfinklorid utan en blandning af denna och platosemidimetylsulfinklorid.

För de båda etylsulfinkloridformlernas rättighet finner BLOMSTRAND det experimentella stödet genom att sammanskaka platosemidietylsulfinklorid med metylsulfid, afvägd efter 2 mol., och låta lösningen frivilligt afdunsta, då till rest erhålles en klorid, som innehåller både etyl- och metylsulfid, $\text{Pt}_{\text{SMe}_2\text{Cl}}^{\text{SAe}_2\text{Cl}}$, hvilket innebär, att reaktionen försiggått enligt dessa reaktionsformler:



Då jag utförde samma försök med platosemidimetylsulfinklorid, erhöll jag ej såsom slutprodukt etylmetylsulfinkloriden utan, såsom jag längre fram skall visa, platosetylsulfinklorid, $\text{Pt}_{\text{SAe}_2\text{Cl}}^{\text{SAe}_2\text{Cl}}$ med platometylsulfinklorid såsom inblandning i underordnad mängd, d. v. s. etylsulfiden deplacerade metylsulfiden vid denna behandling.

I afsigt att vinna ett experimentelt stöd för här ifrågavarande kloriders formler har jag försökt framställa platosetylmetylsulfinjodid, $\text{Pt}_{\text{SMe}_2\text{J}}^{\text{SAe}_2\text{J}}$, genom det förfaringssätt, enligt hvilket CLEVE ² med platosemidiamminklorid till utgångspunkt erhöll föreningen $\text{Pt}_{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{J}}^{\text{NH}_3\text{J}}$ och dermed afgjorde frågan om Reisets och Peyrones kloriders konstitution. Jag

¹ Jemf. sid. 9.

² CLEVE. Om några märkliga isomerier uti den oorganiska kemien, Öfvs. V. Ak. Handl. 1871, p. 175.

sammanskakade de respektive kloriderna med etylsulfid, afvägd efter 2 mol., och tillsatte till de erhållna lösningarne jodkalium. Men produkten blef i båda fallen blandade jodider af etyl- och metylsulfidbasen och ej jodiden af en radikal med både etyl- och metylsulfid.

Etylsulfiden synes allt för lätt deplacera metylsulfiden för att den blandade radikalen skall kunna erhållas med metylsulfidbasen till utgångspunkt.

Det förtjänar anmärkas, att, enligt mina vid olika temperatur utförda försök, platosemidimetylsulfinkloriden erhålles renast, d. v. s. med minst inblandning af platometylsulfinklorid, vid 55 à 60°. Vid lägre temperatur ökas mängden af densamma till en viss gräns. Detta förefaller egendomligt, då etylsulfid¹ vid inverkan på platoklorkalium ger omedelbart endast semidietylsulfinklorid och platosetylsulfinkloriden först uppkommer genom sönderdelning af platodietylsulfinkloriden. Förklaringen härtill är att söka i bildningen af den redan omtalade tredje isomera kloriden och densammans förhållande vid sönderdelning.

Denna kropp är den enda omedelbara produkten af metylsulfids inverkan på platoklorkalium i vattenlösning vid rumstemperatur eller lägre. Såsom jag redan nämt, är den olöslig i alkohol och kloroform. Af vatten upptages den såsom sådan alldeles icke. Men lemnas den i beröring med vatten vid vanl. temperatur en eller ett par dagar, förändras den småningom, blir till färgen gul, antar flockig beskaffenhet och öfvergår till någon fast ringa del i lösning. Denna förändring inträder hastigare vid upphettning till omkring 50°. Om den utfällda gula substansen såväl som lösningens afdunstningsåterstod efter torkning löses i kloroform och lösningen lemnas till frivillig afdunstning, erhålles såsom återstod en blandning af nyss omtalade monoklina och kvadratiska kristaller, af platosemidimetylsulfinklorid och platometylsulfinklorid. Jag har upprepat denna operation flera gånger och dervid tyckt mig finna, att de båda kloriderna, sålunda bildade genom den amorfas sönderdelning, städse uppträda i samma inbördes mängd. Jag har bemödat mig att genom utplockning af de olika kristallerna och omkristallisation ur kloroform isolera hela mängden af de respektive kloriderna för att sålunda finna de

¹ BLOMSTRAND, l. c. p. 195.

talvärden, som uttrycka relationen mellan deras vigtsmängder. Detta har, oaktadt jag fullföljt omkristallisation och särplockning af kristallerna under lång tid, ej lyckats helt och hållet, enär de monoklina kristallernas massa oftast är genomsprängd af kvadratiske och därför ej kan fullständigt befrias från dem. Den kvadratiske kloriden har jag deremot fått ren, hvadan alltså de tal, som jag funnit, torde vara något för höga för den monoklina. Resultatet har blifvit, att jag funnit mängden af den kvadratiske kloriden förhålla sig till mängden af den monoklina som 1 : 2,43.

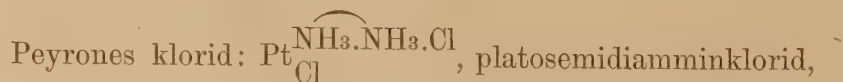
Fastän jag måste anse detta talförhållande för litet exakt, för att derifrån någon afgörande slutsats med afseende på den röda, amorfa kloridens sammansättning skall kunna dragas, så får jag å andra sidan ej heller försmå den ledning, det måhända kan gifva, och detta så mycket mindre som, såsom jag straxt skall visa, den ifrågavarande substansens förhållande vid inverkan af agentier ej inger stora förhoppningar, att frågan om dess konstitution skall kunna lösas på annan analytisk väg.

De funna talen visa, att kroppen i fråga är så sammansatt, att den medgifver klyfning i en molekul platometylsulfinklorid och 2 eller deröfver men mindre än 3 molekyler platosemidimetylsulfinklorid.

Då jag försökte att dekomponera den röda kloriden med silfversulfat eller silfverniträt genom omskakning med deras lösningar, emotstod den fullständigt dessa agentiers inverkan, ända tills den efter någon tid började öfvergå till gula klorider, såsom ofvan är sagdt. I den mån dessa bildas, sker dekompositionen lätt, men resultatet blir naturligtvis ett derivat af platometylsulfinkloriden. Så förlöper äfven reaktionen vid sammanskakning med metylsulfid. Ingen inverkan sker förr än gula klorider träd i stället för den röda.

Det ligger nära till hands att bland de bättre kända ammoniakaliska platinaföreningarne söka analogier, som kunna gifva ledning för afgörandet af frågan om denna egendomliga kropps sammansättning.

Såsom redan förut är nämndt, hafva hittills 4 isomera ammoniakaliska platinaföreningar af samma empiriska formel som Reisets andra bas blifvit studerade, nemligen



Reisets andra klorid: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{NH}_3.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, platosamminklorid,

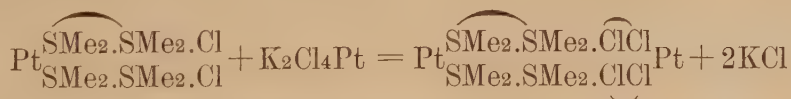
Magnus' gröna salt: $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3\text{NH}_3.\text{ClCl} \\ \text{NH}_3\text{NH}_3.\text{ClCl} \end{smallmatrix} \text{Pt}$, platodiamminkloroplatininit samt

$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3.\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{NH}_3.\text{ClCl} \end{smallmatrix} \text{Pt}$, platomonodiamminkloroplatininit.
 $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3\text{NH}_3.\text{ClCl} \\ \text{NH}_3\text{Cl} \end{smallmatrix}$

De båda sistnämnda bildas jämte flera andra produkter vid tillsats af ammoniak till platinaklorur, löst i saltsyra ¹. Det antagandet ligger nära att den röda, olösliga platometylsulfinföreningen skulle vara sammansatt analogt med endera af dem. Jag har försökt att på syntetisk väg afgöra frågan på samma sätt som PEYRONE ² afgjort sammansättningen af Magnus' gröna salt och CLEVE ³ sammansättningen af platomonodiamminkloroplatininit.

Jag sammanskakade 0,90 gm platosemidimetylsulfinklorid med metylsulfid, precist avvägd efter 2 mol., och dertill sattes lösning af platoklorkalium, avvägd noga efter 1 mol. i förhållande till platosemidimetylsulfinkloridens mängd.

Då, såsom af förhållandet vid uppkomsten af den röda kloriden framgår, denna med största lätthet bildas, när villkoren därför äro för handen, så var tillräckligt skäl att vänta, att vid detta försök, i den händelse den röda kloriden vore platodimetylsulfinkloroplatininit, denna skulle bildas enligt formeln



och således hela platinamängden utfällas i denna form.

Vore åter den röda kloriden kloroplatininit af platomonodimetylsulfinklorid, så borde af samma skäl hela platinahalten utfällas i denna förening, enär den ifrågavarande lösningen då skulle fungera såsom en bland-

¹ CLEVE. On ammoniacal platinumbases p. 65.

² Jemför sid. 2.

³ Jemför sid. 5,

ning af $2\text{SMe}_2 + 2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{K}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$. Och af denna blandning vore, enligt hvad af det föregående torde framgå, samma resultat att vänta.

Försöket ¹ utföll emellertid så, att jag erhöll af röd klorid endast gm 0,80, osönderdelad platoklorkalium gm 0,1257, motsvarande gm 0,1182 röd klorid; resten utgjorde en blandning af platosemidimetylsulfinklorid och platometylsulfinklorid. Alltså erhöles endast hälften så mycket röd klorid, som borde erhållits, om de nämnda förutsättningarne angående kroppens sammansättning varit rigtiga.

Af försöket framgår omedelbart, att lösningen af platodimetylsulfinklorid förhåller sig till platoklorkalium såsom en blandning af en mol. platometylsulfinklorid (platosemidimetylsulfinklorid) och två mol. metylsulfid och att endast denna senare under dessa förhållanden reagerar på platoklorkalium.

Dermed torde antagandet af den röda kloridens analogi med de nämnda ammoniakaliska platinaföreningarne vara med stor sannolikhet vederlagdt.

Eljest skulle onekligen formeln $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{SMe}_2.\text{ClCl} \\ \text{SMe}_2.\text{SMe}_2.\text{ClCl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Pt}$ stått rätt väl till-

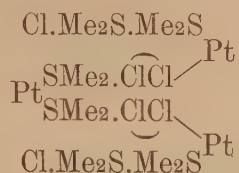
samman med den nämnda iakttagelsen, att vid den röda kloridens omsättning bildas på en mol. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$ två mol. eller något mera af

$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Den angifna formeln innesluter ju 2 mol. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

i det närmaste färdigbildade och derjämte material till en mol. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$ eller en blandning af denna och den förstnämde.

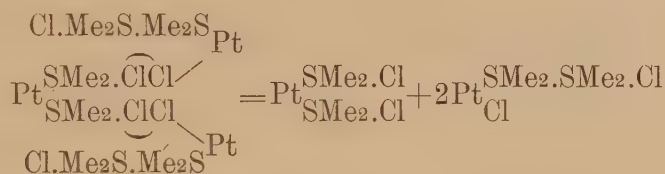
¹ Försöket utfördes sålunda. Till platodimetylsulfinkloridens lösning sattes lösningen af platoklorkalium. Den bildade fällningen uppsamlades skyndsamt på filtrum, aftvättades först med vatten, sedan med alkohol och derpå med eter. Nu extraherades skyndsamt med kloroform, så länge något löstes. Återstoden var ren röd klorid. Filtratet från den afskilda fällningen afdunstades vid låg temperatur till torrhet; den torra återstoden extraherades med kloroform, som löste ut den inblandade gula metylsulfinkloriden. Den återstående blandningen af klorkalium och platoklorkalium kokades med utspädd metylalkohol, som fullständigt sönderdelade platoklorkaliet. Den afskilda platinan gm 0,0591 uppsamlades på filtret, tvättades, vägdes och beräknades till platoklorkalium.

Men ännu enklare erbjöde sig onekligen förklaringen till det anmärkta sakförhållandet genom att antaga formeln för den ifrågavarande kroppen vara



Denna formel uttrycker en egendomlig art af kloroplatinit: den ena frändskapsenheten i hvardera af 2 platina-atomer binder på samma sätt som båda frändskapsenheterna i en atom platina uti de vanliga kloroplatiniter, under det att de båda öfriga binda metylsulfid i semidiställning.

Formeln ansluter sig onekligen på ett naturligt sätt till de angifna sakförhållandena, såväl den lätthet hvarmed kroppen i fråga omsättes som ock produkternas inbördes mängd. Reaktionsformeln för sönderdelningen blefve



Visserligen saknas bland hittills kända föreningar analogier till den som uttryckes genom den formel, som jag här uppställt för ifrågavarande förening; men måhända kunna sådana framgå ur ett fortsatt studium af de ammoniakaliska platinaföreningarne. Enligt uppgift lära ju ej mindre än 6 å 7 ammoniakaliska platinaföreningar¹ finnas med den gemensamma empiriska formeln $\text{Pt.2NH}_3\text{.Cl}_2$, men endast de 4 här ofvan nämnda äro hittills närmre studerade.

Såsom en förening, hvari platina-atomerna ingå i kloroplatinitställning till hälften skulle ifrågavarande kropp ej stå helt och hållet isolerad bland platinas metylsulfidföreningar.

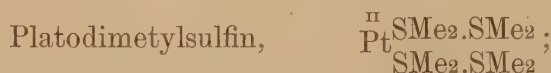
Jag har nemligen, genom att låta metylsulfid inverka på platonklorkalium i öfverskott under ihållande upphettning till nära kokning,

¹ Jmför CLEVE, Öfvers. af K. Vet. Ak. Förh. 1872 N:o 2 pag. 175.

erhållit en produkt, hvars af analysen härledda formel är $\text{Pt}_2(\text{SMe}_2)_3\text{Cl}_4$. Det enklaste atomistiska uttrycket för denna sammansättning är $\text{Pt}_{\text{SMe}_2.\text{ClCl}}^{\text{SMe}_2.\text{ClCl}.\text{Me}_2\text{S}}-\text{Pt}$. Såsom ett dubbelsalt af platinaklorur och platometylsulfinklorid, $3\text{Pt}_{\text{SMe}_2.\text{Cl}}^{\text{SMe}_2.\text{Cl}} + \text{PtCl}_2$, skulle föreningen ej kunna så enkelt atomistiskt förklaras.

De reaktioner, för hvilka jag längre fram skall redogöra, tala äfven för att ifrågavarande kropp är sammansatt enligt den först uppgifna formeln, således dubbelsaltet af platometylsulfinklorid och en klorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SMe}_2.\text{Cl}}$, som saknar motsvarighet ibland de ammoniakaliska platinaföreningarne, men har sina analogier i de förut nämnda föreningarne med carbonyl, etylen och fosfortriklorid eller $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{CO}.\text{Cl}}$, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}}$ och $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{PCl}_3\text{Cl}}$.

Såsom af föregående torde framgå låta platinas metylsulfinföreningar hänföra sig till följande baser:



Äfven af 4-atomig platina har jag erhållit föreningar genom att låta fri haloid inverka på platometylsulfins haloidföreningar i kloroformlösning, då ytterligare 2 atomer haloid upptagas. Dessa föreningar referera sig till den 4-atomiga basen



I. Platodimetylsulfin, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2 \cdot \text{SMe}_2 \\ \text{SMe}_2 \cdot \text{SMe}_2 \end{smallmatrix}$

Ehuru föreningarna af denna bas så lätt sönderdelas, att de ej kunna isoleras ur sina lösningar, finnas dock tillräckliga bevis för deras verkliga existens.

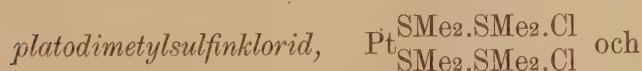
Då jag sammanskakade 7,80 gm platometylsulfinklorid med metylsulfid, afvägd efter 2 mol., och 40 CC vatten, absorberades hastigt metylsulfiden af kloridpulvret, som drog sig samman till en vaxlik massa; och efter fortsatt omskakning löstes slutligen allt till en svagt gulaktig vätska.

Vid dekomposition med en equivalent mängd silfversulfat erhöles under afskiljande af klorsilfver en nästan färglös lösning (platodimetylsulfinsulfat). Klorkalium åstadkommer häri ingen fällning. Bromkalium, satt till sulfatlösningen, ger en vätska, ur hvilken snart platometylsulfimbromid börjar afsätta sig; men först efter några dagar är fällningen fullständig. Jodkalium faller deremot straxt platometylsulfinjodid.

Om sulfatlösningen upphettas till 80° och derpå klorkalium tillsättes, bildas ingen fällning. Men vid längre fortsatt upphettning till nära kokning, antager vätskan en distinkt grönaktigt gul färg, och nu fälles platometylsulfinklorid genast vid tillsäts af klorkalium. Detta visar, att platodimetylsulfinsulfat i lösning tål upphettning till 80° utan att sönderdelas, men vid fortsatt kokning afgifver hälften af sin metylsulfid och öfvergår till platometylsulfinsulfat.

Genom dekomposition med silfverniträt erhöles på samma sätt en lösning, som visade enahanda förhållande till de nämnda reagentierna.

Dessa reaktioner torde få anses bevisa existensen i vattenlösning af följande föreningar.



Om dessas lösningar lemnas till frivillig afdunstning, afgår småningom metylsulfid, och i mån deraf afsättas motsvarande salter af platometylsulfid, respektive platosemidimetylsulfid¹. Likaså afskiljas föreningar af platometylsulfid, om de nämnda dimetylsulfidsalternas lösningar behandlas med klor eller brom. Jod löses i någon mån, åtminstone så mycket, att vätskan deraf antar brun färg.

Återstoden efter sulfatlösningens afdunstning är en nästan färglös saltmassa med stark lukt af metylsulfid. Torkas saltet mellan läskpapper, afgifves metylsulfid, och slutligen återstår platometylsulfidsulfat.

Återstoden efter nitratlösningens spontana afdunstning var en färglös, stråligt kristallinisk massa med stark lukt af metylsulfid. Dess enskilda kristallindivider släcka ljuset parallelt.

0,2595 gm af detta vid omkring 15° torkade salt analyserades och lemnade 0,0953 gm Pt och 0,3615 gm BaSO₄, motsvarande 0,0496 gm S. Detta utgör 36,724 % Pt och 19,113 % S. Formeln $\text{Pt}^{\text{SMe}_2 \cdot \text{SMe}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2}_{\text{SMe}_2 \cdot \text{SMe}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2}$ fördrar 34,391 % Pt och 22,575 % S, under det formeln $\text{Pt}^{\text{SMe}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2}_{\text{SMe}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2}$ motsvarar 44,018 % Pt och 14,447 % S. Efter att ytterligare ett dygn hafva legat utbreddt på filtrerpapper analyserades ett prof. 0,2617 gm lemnade dervid 0,0982 gm Pt, motsvarande 37,524 %. Efter ytterligare fortsatt torkning vid 40° under 12 timmar erhöles af 0,2440 gm salt 0,0964 gm Pt, motsvarande 39,590 %. Först efter längre tids förlopp erhöles en nästan luktlös återstod af platometylsulfidnitratt. Detta visar, att dimetylsulfidnitrattet eger en jämförelsevis stor resistens, om också det ej kan isoleras fullständigt osönderdeladt vid vanlig lufttemperatur.

II. Platosemidimetylsulfid, $\text{Pt}^{\text{SMe}_2 \cdot \text{SMe}_2}$

Kloriden, $\text{Pt}^{\text{SMe}_2 \cdot \text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}}_{\text{Cl}}$, erhöles såsom redan är nämnt vid sönderdelning af röd amorf klorid genom upphettning med vatten till omkring 50°, men då blandad med platometylsulfidklorid. Nästan fri från denna inblandning har jag erhållit platosemidimetylsulfidkloriden genom att upp-

¹ Endast kloriden; se sid. 21.

hetta en lösning af platoklorkalium till 60° och dertill sätta metylsulfid under omskakning. Reaktionen är ögonblicklig och kloriden utfaller till största delen i form af gula flockar. Ur filtratet från fällningen erhålles en mindre mängd klorid, som kan skiljas från inblandadt klorkalium genom extraktion med kloroform eller kokande alkohol.

Torkad bildar kloriden ett citrongult pulver. Den löses vid kokning med alkohol och utfaller vid denna lösniugs afsvälning i tunna, lifligt gula kristallfjäll.

Ur kloroformlösning afsätter den sig i väl utbildade, monoklina, orange-gula kristaller.

Lösligheten i kloroform har jag bestämt till 1 på 11,69 vid $+ 16^{\circ}$. Vid kokning löses kloriden i omkring 50 delar vatten. Vid afsvälning utfaller större delen af det lösta, och vid 12° håller filtratet enligt min bestämning på 1030 delar lösning 1 del klorid, men enligt hvad snart skall visas är det lösta till större delen omsatt till platometylsulfinklorid. Om denna mättade lösning får stå under några dagar i tillslutet kärl, afsättes allt mera klorid i flingor af hopfiltade små kristaller, under det vätskan nästan alldeles affärgas. Om den mättade vattenlösningen hålles upphettad till nära kokning under några timmar, sönderdelas den något och afsätter ett mörkfärgadt pulver. Filtratet härifrån afsätter vid afsvälning klorid, som ej längre är densamma som löstes utan i stället platometylsulfinklorid med den förra blott såsom inblandning i ringa mängd.

Vid upphettning smälter platosemidimetyl-sulfinkloriden vid 159° , och vid stegrad värme sönderdelas den vid 176° . Om den smälta kloriden efter afsvälning löses i kloroform och denna lösning lemnas till kristallisation, afsätter sig en blandning af den ursprungliga kloriden och platometylsulfinklorid. Den förra omsättes alltså vid smältning till den senare, liksom förhållandet är vid vattenlösningens kokning.

Vid sammanskakning med metylsulfid, afvägd efter 2 mol., och vatten löses platosemidimetyl-sulfinföreningen. Om denna lösning lemnas till frivillig afdunstning, afsätta sig grönaktigt gula kristallflingor, som efter omkristallisation ur kloroform visa sig utgöra blandning af de båda isomera lösliga kloriderna.

Äfven vid sammanskakning med etylsulfid, afvägd efter 2 mol., och vatten löses kloriden. Men vid denna lösnings frivilliga afdunstning af-sätta sig kristallkrustor af platosetylsulfinklorid med metylsulfinklorid endast inblandad i underordnad mängd. Den erhållna produkten smälte nemligen vid 79—80°, då platosetylsulfinkloridens smältpunkt ligger vid 81°¹. Och vid analys erhöles af 0,3150 gm 0,1405 gm platina eller 44,603 %, då $\text{Pt}_{\text{SAe}_2.\text{Cl}}^{\text{SAe}_2.\text{Cl}}$ håller 43,72 %, $\text{Pt}_{\text{SMe}_2.\text{Cl}}^{\text{SAe}_2.\text{Cl}}$ 46,76 % och $\text{Pt}_{\text{SMe}_2.\text{Cl}}^{\text{SMe}_2.\text{Cl}}$ 50 % Pt.

Då platosemidimetylsulfinklorid sammanskakas med lösningar af silfver-sulfat och silfverniträt, erhålles under afskiljande af klorsilfver respektive sulfat och niträt, men ej af samma bas utan af platometylsulfen. Ty vid fällning med klorkalium erhålles ur dessa lösningar klorid af denna senare basen med semidimetylsulfinklorid endast såsom inblandning i ringa mängd.

Om till kloroformlösningen af kloriden sättes klor, brom eller jod, erhålles de respektive haloidföreningarne af den 4-atomiga basen, men identiska med dem, som erhålles vid samma behandling af platometyl-sulfinkloriden.

Analysen gaf följande resultat.

a) 0,3451 gm lemnade 0,1726 gm Pt, 0,2411 gm AgCl och 0,4065 gm BaSO₄, motsvarande 0,1726 gm Pt, 0,0596 gm Cl och 0,0558 gm S.

b) 0,2454 gm gaf 0,1227 gm Pt och 0,2843 gm BaSO₄, motsvarande 0,0390 gm S.

I procent.

Beräknadt:			Funnet:	
			a	b
Pt	=	195	50,000	50,014
Me ₄	=	60	15,385	—
S ₂	=	64	16,410	15,890
Cl ₂	=	71	18,205	17,270
		390	100,000	

¹ BLOMSTRAND, Journ. f. Pr. Chem. Bd. 27, p. 193.

Bestämningen af platina, svafvel och haloid har vid alla i denna afhandling meddelade analyser utförts genom substansens förbränning i en ström af luft, mättad med vattengas och nitrösa ångor, enligt Klasons metod¹. Platinan har vägts efter förnyad glödning och afsvälning under exsickator. Förbränningsprodukterna hafva, då endast svafvel skolat bestämmas, upptagits i vatten. Då derjämte klor och brom skolat bestämmas, har såsom absorptionsvätska användts ammoniak. På sista tiden har jag på Docent KLASONS förslag utbytt denna vätska mot en vattenlösning af silfverniträt i något öfverskott, hvilket jag funnit gynnsamt. Då jag ledde den gas, som passerat igenom silfverniträtlösningen, genom en kolf, innehållande ammoniak, derifrån genom ett Pettenkofers rör med vatten och slutligen genom ett Varrentrapps rör med utspädd ammoniak, befans hela klormängden hafva upptagits af silfversaltlösningen; vätskan i de följande kärlen gaf ej ens opalisering med silfverniträt. Vid jodbestämning har såsom absorptionsvätska användts en lösning af svafvelsyrlighet, med hvilken vätska äfven förbränningsröret efter afslutad förbränning afspolats.

Svafvelsyran och haloiderna ha ur lösningarne utfäلتs enl. de vanliga metoderna med klorbarium och silfverniträt.

WEIBULL har lemnat följande kristallografiska meddelande.

„Pt^{SM₂.SMe₂.Cl}_{Cl} monosymmetrisk; $\beta = 79^{\circ}10'$; $a : b : c = 1,7321 : 1 : 2,4586$. Glänsande, höggula kristaller ur kloroform. Vanligen 6-sidiga taflor, mer eller mindre långsträckta (efter b-axeln) genom utveckling af basplan och ortoplanpar. Goda kristaller erhållas endast genom att utplocka dem som afsatt sig ur *kloroform*-lösning, innan allt lösningsmedel afdunstat; i alkohol och eter fås små, tjocka prismor, illa utbildade.

Uppträdande ytor: planparen *a* (001) och *b* (100) samt *pyramiderna h* och *d* (111) och *g* och *f* ($\bar{1}11$). Inga tydliga genomgångar.

¹ P. KLASON. Öfver en ny metod för kvantitativ bestämning af svafvel, haloider såväl som öfverhufvud af oorganiska elementer i organiska föreningar. Lunds Univ. Årsskr. Tom. XXI.

Vinkeltabell:	Funnet:	Beräknadt:
a : b (001 : 100)	79°10'*	—
— : d (— : 111)	65°30'*	—
— : g (— : $\bar{1}11$)	74°45'	74°34'
b : d (100 : 111)	60°10'*	—
g : — ($\bar{1}11$: —)	52°50'	53°5'
h : — ($\bar{1}\bar{1}1$: —)	107°10'	106°55'
g : f ($\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$)	116°20'	116°40'

Optisk orientering: De optiska axlarnes plan, som är vinkelrätt med symmetriplanet, bildar omkring 50° mot normalen till *a* i den trubbiga vinkeln β . *Dubbelbrytningen* är svag, troligen positiv. *Axelvinkeln* 28—30° i glas. *Dispersion* $\rho > \nu$. *Dikroism* ej märkbar.“

III. Platometylsulfid, $\text{Pt}^{\text{II}}\text{SMe}_2$.

Kloriden, $\text{Pt}^{\text{II}}\text{SMe}_2\text{Cl}$, bildas vid sönderdelning af röd amorf klorid, fast i blandning med en öfvervägande mängd af den nyss beskrifna isomera kloriden. Den erhålles äfven genom fällning med klorkalium eller klorvätesyra ur sulfatets eller nitratets lösning, men äfven i detta fall ej fullt ren utan med inblandning af den monoklina kloriden, fast i obetydlig mängd. Fullt ren har jag erhållit den endast genom ått fälla platodimetylsulfidnitratets lösning med jodkalium, återföra den härvid bildade jodiden till nitrat genom dekomposition med silfvernitratt och ur dennas lösning fälla med klorkalium. Nästan ren erhålles den äfven genom att upphetta vattenlösning af de blandade kloriderna under flera timmar till kokning. Äfven direkt har jag erhållit denna klorid med endast obetydlig inblandning af den isomera genom följande förfaringssätt. Jag löste platoklorkalium i ungefär 20-dubbla viktsmängden klorvätesyra (20 % HCl) och upphettade till 50°, hvarpå metylsulfid, afvägd efter 2 mol., tillsattes småningom under omskakning. Reaktionen gick långsammare än vid användande af vattenlösning, men småningom afsatte sig en gul fällning af kloriden.

* De med detta tecken utmärkta vinklarna hafva vid beräkningarne användts såsom fundamentalkvinklar.

Den bildar ett gult kristalliniskt pulver, lösligt i kloroform, kokande alkohol och kokande vatten.

Ur den varma alkohollösningen afsätter sig kloriden i ljust gula kristallfjäll.

Lösligheten i kloroform vid $+16^{\circ}$ är enligt min bestämning 1 del på 16,31. Ur kloroformlösningen afsätter sig kloriden i svafvelgula, ogenomskinliga, kvadratiske kristaller.

Den löses i omkring 50 delar vatten vid kokning, men större delen utfaller åter vid afsvalning. Det mättade filtratet vid 12° innehåller, enligt min bestämning, på 1179 delar lösning 1 del klorid. Denna lösning afsatte vid förvaring i tillslutet kärl fortfarande mera klorid i kristalliniska flockar.

Smältpunkt 159° .

Vid sammanskakning med ytterligare 2 mol. metylsulfid förhåller sig denna klorid på samma sätt som är sagdt om semidimetylsulfinkloriden. Enda skilnaden är, att upptagandet af metylsulfid här sker vida hastigare än vid den sistnämde. Redan efter en half timmas omskakning hade allt öfvergått i lösning, då samma resultat med en lika stor mängd platosemidimetylsulfinklorid uppnåddes först efter omkring 8 timmar.

Äfven etylsulfid upptages af denna klorid liksom af den isomera monoklina, men vid denna lösnings fällande med jodkalium erhöles, såsom jag redan förut haft anledning nämna, en blandning af platosetyl- och platometylsulfinklorid.

Vid kloridens behandling med salpetersyra sker ingen inverkan, om syran är utspädd, och vid upphettning med mera koncentrerad syra inträder destruktion.

Lösningar af silfverniträt och silfversulfat omsätta kloriden till motsvarande niträt och sulfat.

Behandlas kloridens lösning i kloroform med klor, brom eller jod utfälles respektive kloro-, bromo- och jodoplatinmetylsulfinklorid.

Ur kloridens alkohollösning fälles af jodkalium den motsvarande jodiden.

Om kloridens vattenlösning upphettas med platoklorkalium, afskiljes småningom ett gult olösligt pulver, sammansatt $Pt_2(Me_2S)_3Cl_4$, som jag längre fram skall närmre beskrifva.

Jag har erhållit följande analytiska data.

a) 0,2256 gm lemnade 0,1121 gm Pt, 0,1689 gm AgCl och 0,2714 gm BaSO₄, motsvarande 0,1121 gm Pt, 0,0418 gm Cl och 0,0373 gm S.

b) 0,6073 gm lemnade 0,2522 gm CO₂ och 0,1571 gm H₂O, motsvarande 0,0688 gm C och 0,0175 gm H.¹

I procent.

	Beräknadt:	Funnet.	
		a	b
Pt = 195	50,000	49,690	—
C ₄ = 48	12,308	—	11,329
H ₁₂ = 12	3,077	—	2,882
S ₂ = 64	16,410	16,533	—
Cl ₂ = 71	18,205	18,528	—
	<u>390</u>		
	100,000		

WEIBULL har meddelat:

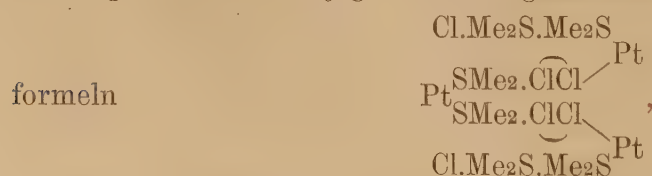
„Pt^{SM₂Cl}_{SM₂Cl} *kvadratisk*; a : c = 0,3873 : 1. Taflor af gul färg, som i den vätska (kloroform), hvarur de afsatt sig, eller bevarade i olja stöta något i grönt. I luften bli de genast matta, rent ljusgula. I amorft tillstånd öfvergå de dock ej — detta visas dels af deras förhållande till polariseradt ljus, dels deraf att sådana fullkomligt matta taflor, som inlagts i en mättad lösning, alltid *regelbundet tillväxa*.

Observerade ytor: *pyramiden b* och *e* (111 och $\bar{1}\bar{1}1$) samt *basplanet a* (001), som ger kristallen tafvelform.

Vinklar:	Funnet:	Beräknadt:
b : d (111 : $\bar{1}\bar{1}1$)	149°22'*	—
b : e (111 : $1\bar{1}1$)	85°38'	85°59 1/2'

Genomgång tydlig parallel med *a* (001). Dubbelbrytande, optiskt *enaxlig, negativ*“.

Röd, amorf klorid. Denna med de båda beskrifna kloriderna isomera förening, för hvilken jag i det föregående såsom mest sannolik uppställt



¹ Förbränning enligt den vanliga metoden med blykromat.

är den omedelbara produkten af metylsulfids inverkan på platoklorkalium vid lägre temperatur.

Den bildar ett ljusrödt pulver, olösligt i vatten, alkohol och kloroform. Vid upphettning med vatten börjar den gulna vid 55° , och under fortsatt upphettning vid denna eller något stegrad temperatur öfvergår den helt och hållet till en blandning af de båda nyss beskrifna kloriderna. Samma förändring undergår den spontant vid vanlig temperatur, om den en eller ett par dagar får stå i beröring med vatten. Äfven såsom torrt pulver omsättes den på samma sätt t. o. m. då den förvaras i väl tillslutet kärl, men i detta fall åtgår längre tid. Vid upphettning omsättes det torra pulvret hastigt till blandningen af de båda isomera, lösliga kloriderna, som smälter vid 159° . Den tål upphettning till kokning med absolut alkohol utan att förändras, men lemnas den under några veckor i beröring med denna vätska, sker omsättningen småningom.

Såsom jag redan nämt, emotstår denna förening såsom sådan inverkan af agentier, sådana som metyl- och etylsulfid, silfversulat och -nitrat. Analysen har gifvit följande resultat.

a) 0,2310 klorid lemnade 0,1155 gm Pt och 0,2701 gm BaSO_4 motsvarande 0,0371 gm svafvel.

b) 0,2459 gm lemnade 0,1228 gm Pt.

c) 0,2457 gm gaf 0,1231 gm Pt och 0,1859 gm AgCl , motsvarande 0,0460 gm Cl.

I procent.

Beräknadt:			Funnet:		
			a	b	c
Pt	= 195	50,000	50,000	49,939	50,102
Me_4	= 60	15,385	—	—	—
S_2	= 64	16,410	16,061	—	—
Cl_2	= 71	18,205	—	—	18,722
	390	100,000			

Bromid $\text{Pt}^{\text{SMe}_2\cdot\text{Br}}_{\text{SMe}_2\cdot\text{Br}}$. Ur nitratets eller sulfatets lösning fälles denna

förening af bromkalium såsom ett gult, i vatten olösligt pulver.

Den löses i kokande alkohol till en orangegul vätska, hvarur den vid afsvälning åter utfaller i tunna, glänsande, orangegula kristallfjäll.

I kloroform löses bromiden lätt och afsätter sig ur denna lösning vid frivillig afdunstning i väl utbildade, genomskinliga, rödgula kristaller.

Den smälter vid 159° till en röd vätska.

Vid sammanskakning med lösningar af sillversulfat och silfverniträt omsättes den till respektive sulfat och niträt.

Ur dess lösning i kloroform utfälles af brom, bromo- och af jod jodoplatinmetylsulfonbromid.

Analys:

a) 0,2109 gm lemnade 0,0870 gm Pt och 0,2014 gm BaSO₄ motsvarande 0,0277 gm S.

b) 0,2400 gm lemnade 0,0979 gm Pt och 0,1880 gm AgBr, motsvarande 0,0800 gm Br.

I procent.

		Beräknadt:	Funnet:	
			a	b
Pt	= 195	40,710	40,882	40,792
Me ₄	= 60	12,526	—	—
S ₂	= 64	13,361	13,134	—
Br ₂	= 160	33,403	—	33,333
	479	100,000		

WEIBULL har meddelat följande:

„Pt^{SM₂Br}_{SM₂Br} monosymmetrisk; $\beta = 78^{\circ}22'$; $a : b : c = 1,9711 : 1 : 2,5193$.

Brungula kristaller af fullständigt *samma utseende, med samma ytor* och på samma sätt erhållna som kloriden af *platosimidimetylsulfon*, hvarmed den är *morfotrop*. Inga tydliga genomgångar.

Vinkeltabell:	Funnet:	Beräknadt:
a : b (001 : 100)	$78^{\circ}22'*$	—
— : d (— : 111)	$65^{\circ}33'*$	—
— : g (— : $\bar{1}11$)	$74^{\circ}48'$	$74^{\circ}55'$
b : d (100 : 111)	$60^{\circ}52'*$	—
g : — ($\bar{1}11$: —)	$51^{\circ}21'$	$51^{\circ}29'$
h : — ($\bar{1}\bar{1}1$: —)	$108^{\circ}52'$	$108^{\circ}32'$
g : f ($\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$)	$118^{\circ}46'$	$118^{\circ}33'$

Den optiska orienteringen är ock i hufvudsak som hos kloriden af *plato-semidimetylsulfid*. Axelplanet bildar 6° mot normalen till *a* i den spetsiga vinkeln *ab'*. *Axelvinkeln* är $120^{\circ}30'$. Verkliga *dubbelbrytningen* negativ, och *dispersionen* $\rho > \nu$. *Dikroism* tydlig på *a*. De strålar som svänga parallelt med *b*-axeln äro ljusst brungula, de som gå vinkelrätt mot samma axel äro höggula“.

Jodiden, $\text{Pt}^{\text{SMe}_2\text{J}}_{\text{SMe}_2\text{J}}$. Ur lösning af sulfatet eller nitratet afskiljes jodiden vid tillsats af jodkalium såsom en rödgul, flockig fällning. Torkad bildar den ett rödgult pulver. Den kan äfven erhållas genom att till kloridens lösning i alkohol sätta en alkohollösning af jodkalium. Jodiden är olöslig i vatten, löses i kokande alkohol och utfaller vid denna lösnings afsvälning i tunna röda kristallfjäll. I kloroform är den löslig och afsätter sig vid denna lösnings långsamma afdunstning i väl utbildade, rubinröda, genomskinliga kristaller.

Liksom kloriden och bromiden kan jodiden omsättas till sulfat och nitrat genom behandling med lösningar af respektive silversulfat och -nitrat.

Ur kloroformlösning afskiljes vid tillsats af jod jodoplatinmetylsulfid-jodid.

Vid upphettnings börjar jodiden att sönderdelas vid 172° .

Analys:

a) 0,3273 gm lemnade 0,1117 gm Pt och 0,2620 gm BaSO_4 , motsvarande 0,0360 gm S.

b) 0,2291 gm lemnade 0,0788 gm Pt och 0,1832 gm AgJ, motsvarande 0,0990 gm J.

I procent.

Beräkndt:			Funnet:	
			a	b
Pt	= 195	34,032	34,128	34,396
Me ₄	= 60	10,471	—	—
S ₂	= 64	11,169	10,999	—
J ₂	= 254	44,328	—	43,212
	573	100.00		

WEIBULL har meddelat:

„Pt^{SM₂.J}_{SM₂.J} monosymmetrisk; $\beta = 78^{\circ}25'$; $a : b : c = 2,1060 : 1 : 2,5474$.

Brunröda kristaller, morfotropa med bromiden och med platosemidietyl-sulfinklorid. Uppträdande ytor äro desamma som hos nämnda haloidföreningar; endast är dessutom ytan c (301) å en kristall observerad.

Vinkeltabell:	Funnet:	Beräknadt:
$a : b$ (001 : 100)	$78^{\circ}28'*$	—
— : d (— : 111)	$67^{\circ}47'*$	—
— : g (— : $\bar{1}11$)	$74^{\circ}49'$	$74^{\circ}41'$
$b : d$ (100 : 111)	$62^{\circ}15'*$	—
$g : —$ ($\bar{1}11 : —$)	$48^{\circ}13'$	$48^{\circ}21'$
$h : —$ ($1\bar{1}1 : —$)	$111^{\circ}18\frac{1}{2}'$	$110^{\circ}54'$
$g : f$ ($\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$)	$121^{\circ}33'$	$121^{\circ}13'$
$a : c$ (001 : 301)	$63^{\circ}1\frac{1}{2}'$ (ungef.)	$64^{\circ}3'$

Optiska axelplanet såsom hos bromid och semidimetylsulfinklorid; det bildar omkring $21\frac{1}{2}^{\circ}$ mot normalen till a i den trubbiga vinkeln β . Dubbelbrytningen är positiv. Axelvinkeln är 90° . Dispersionen $\rho > \nu$. Dikroism tydlig på a (001): för ljus parallelt med b -axeln rödgrått, vinkelrätt med b -axeln rödgult.“

Sulfatet, Pt^{SM₂.O}_{SM₂.O}.SO₂ + 2H₂O, erhålles af klorid, bromid eller jodid genom behandling med en lösning af en equivalent mängd silfversulfat. Dekompositionen går långsamt vid vanlig temperatur, hastigare vid upphettning. Efter silfverfällningens afskiljande och filtratets afdunstning i vattenbad erhålles sulfatet såsom en klibbig, brun återstod. Lemnas filtratet till frivillig afdunstning vid rumsvärme, erhålles sulfatet såsom en grågul kristallkrusta.

Sulfatet är lösligt i vatten, olösligt i kloroform och alkohol.

Smältpunkt 91° .

Såsom redan på andra ställen är anfördt, fälles sulfatets lösning af saltsyra, klorkalium, bromkalium och jodkalium.

Om klorgas inledes i lösningen eller brom tillfogas, utfällas klorid och bromid af den 4-atomiga basen,

Om svafvelsyran jämt utfälles med barythydrat, erhålles en alkaliskt reagerande lösning.

Kalihydrat utöfvar ingen inverkan vid vanlig temperatur, men vid kokning sönderdelas saltet under utveckling af metylsulfid och afsätter ett svart pulver.

Mättas sulfatlösningen med svafvelväte, erhålles en vackert röd vätska, men ingen fällning bildas.

Analys:

a) 0,5029 gm lemnade vid torkning i luftbad af 85° till konstant vikt en förlust af 0,0367 gm vatten och efter förbränning 0,2174 gm Pt samt 0,7347 gm BaSO₄, motsvarande 0,1009 gm S.

b) 0,2390 gm lemnade 0,1034 gm Pt och 0,3414 gm BaSO₄, motsvarande 0,0469 gm S.

I procent:

Beräknadt:			Funnet:	
			a	b
Pt	= 195	43,237	43,229	43,264
Me ₄	= 60	13,304	—	—
S ₃	= 96	21,286	20,064	19,623
O ₄	= 64	14,191	—	—
(H ₂ O) ₂	= 36	7,982	7,298	—
	451	100,000		

Platometylsulfidnitrat, $\text{Pt}^{\text{SMe}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2}_{\text{SMe}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NC}_2}$. Framställes genom dekomposition med silfverniträt på samma sätt som är sagdt om sulfatets framställande medelst silfversulfat.

Vid lösningens frivilliga afdunstning erhålles nitrattet såsom ljusbruna krutor af små hopgyttrade nålar.

Nitrattet smälter vid 156° till en ljusgul vätska, men sönderdelas dervid snart under liffig gasutveckling. Reaktionerna äro enahanda med sulfatets.

Jag har ej erhållit detta salt fritt från i ringa mängd inblandadt silfver.

Analys:

a) 0,6177 gm lemnade 0,2746 gm Pt.

b) 0,3386 gm lemnade 0,1531 gm Pt och 0,3140 gm BaSO₄, motsvarande 0,0431 gm S.

c) 0,2071 gm lemnade 0,0948 gm Pt och 0,2010 gm BaSO₄, motsvarande 0,0276 gm S.

Beräknadt:			Funnet:		
			a	b	c
Pt	= 195	44,018	44,455	45,216	45,775
Me ₄	= 60	13,544	—	—	—
S ₂	= 64	14,447	—	12,758	13,327
N ₂	= 28	6,321	—	—	—
O ₆	= 96	21,670	—	—	—
	443	100,000			

Kromatet, Pt^{SMe₂.O.}CrO₂ utfälles vid tillsats af kaliumkromatlösning till en konc. lösning af platometylsulfinsulfat eller -nitrat såsom ett rödbrunt pulver.

Saltet är lösligt i en större mängd vatten, olösligt i alkohol och kloroform.

Analys:

0,2424 gm lemnade 0,1037 gm Pt och 0,0438 gm Cr₂O₃¹, motsvarande 0,0576 CrO₃.

I procent.

Beräknadt.			Funnet.
Pt	= 195	44,827	42,780
Me ₄	= 60	13,793	—
S ₂	= 64	14,713	—
CrO ₃	= 100	22,988	23,762
O	= 16	3,679	
	435	100,000	

Nitritet, Pt^{SMe₂.O.NO}_{SMe₂.O.NO}. Om till platometylsulfinsulfatets lösning sät-

¹ Saltets glödningsåterstod vägdes och behandlades med en smältande blandning af kalinitrat och natronkarbonat i glödhetta. Den efter smältans utlakning med H₂O och utspädd saltsyra återstående platinan vägdes, och differensen mellan båda vägningarne beräknades såsom Cr₂O₃.

tes kaliumnitrit, sönderdelas metylsulfidföreningen, metylsulfid afgår, och en hvit, i vatten och kloroform olöslig fällning bildas. Denna sönderdelning inträder äfven vid öfverskott af platinasaltet, om lösningarne ej äro mycket utspädda. Jag har genom att till utspädd lösning af sulfatet sätta kaliumnitrit i mindre mängd än som motsvarar fullständig dekomposition erhållit en hvit fällning, som under mikroskopet visar sig bestå af 4-sidigt rätvinkliga taflor. Torkad bildar fällningen ett silfverhvitt glänsande kristallpulver, som löses i kloroform och afsättes derur i små kristaller. Jag har endast erhållit en ringa mängd af denna förening.

Smältpunkt 160°.

Analys:

0,1202 gm lemnade 0,0570 gm Pt.

I procent.

	Beräknadt:		Funnet:
Pt =	195	47,445	47,421
S ₂ =	64	75,572	—
Me ₄ =	60	14,598	—
N ₂ =	28	6,813	—
O ₄ =	64	15,572	—
	411	100,000	

Jag har försökt att på samma sätt genom fällning med cyankalium och kaliumthiocyanat erhålla motsvarande cyanid och thiocyanat, men äfven vid arbete med utspädda lösningar och platometylsulfinsulfat i öfverskott kunde ej undvikas sönderdelning under utveckling af metylsulfid. Produkten, i förra fallet en hvit, i senare en rödgul hartslik fällning, är olöslig i vatten och kloroform. Jag har ej undersökt dessa produkter.

Äfven natronfosfat och natronbiborat fälla koncentrerade lösningar af platometylsulfinsulfat, men dessa fällningar lösas lätt vid ett litet tillskott af vatten.

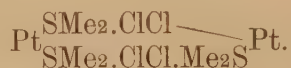
Såsom redan i sammanhang med platometylsulfinsulfatets reaktioner är anmärkt, erhålles vid jämn utfällning af saltets svafvelsyra med barythydrat en alkaliskt reagerande, gulaktig vätska, som otvifvelaktigt innehåller oxidhydratet $\text{Pt}^{\text{SMe}_2\cdot\text{O}\cdot\text{H}}_{\text{SMe}_2\cdot\text{O}\cdot\text{H}}$. Lemnas lösningen till frivillig afdunstning, erhålles en brun, halffast återstod.

Den alkaliska lösningen upptar kolsyra, och den dermed mättade lösningen lemnar såsom afdunstningsåterstod en brun, seg massa, som otvifvelaktigt är karbonat af basen. Den afger kolsyra vid begjutning med utspädd syra.

Jag har ej erhållit vare sig karbonatet eller oxidhydratet i lämplig form för att analyseras.

IV. Platotesemimetylsulfin, $\text{Pt}^{\text{II}}\text{SMe}_2$.

Hittills har det endast lyckats mig att isolera en förening, i hvilken denna bas ingår, nemligen det redan förut omnämnda dubbelsaltet



Denna förening framställes genom att i kokande vatten lösa tillsammans platometylsulfinklorid och platoklorkalium, afvägda i förhållandet $3\text{Pt}^{\text{II}}\text{SMe}_2.\text{Cl}:\text{K}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$, och digerera lösningen vid nära kokhetta under några timmar. Då afskiljes småningom den ifrågavarande föreningen såsom en gul, pulverformig fällning. Vid vätskans afdunstning till torrhet erhålles en återstod, som nästan helt och hållet utgöres af denna förening; endast en obetydlig qvantitet oförändrad platoklorkalium och platometylsulfinklorid är inblandad. Genom extraktion med vatten aflägsnas det förra och med kloroform den senare.

Föreningen bildar ett gult pulver. Den är olöslig i vatten och kloroform. Vid kokning med alkohol sönderdelas den och mörkfärgas af reducerad platina, medan platometylsulfinklorid går i lösning. Vid upphettning af den torra substansen smälter den och sönderdelas vid 190°

Analysen gaf följande resultat:

a) 0,2349 gm gaf 0,1273 Gm Pt, 0,2234 gm BaSO_4 och 0,1800 gm AgCl , motsvarande 0,1273 gm Pt, 0,0307 gm S och 0,0445 gm Cl.

b) 0,2772 Gm gaf 0,1505 Gm Pt och 0,2236 Gm AgCl , motsvarande 0,0553 Gm Cl.

c) 0,2467 gm lemnade 0,0321 gm Pt och 0,2337 gm BaSO_4 , motsvarande 0,0320 gm S.

I procent.

Beräknadt:		Funnet:		
		a	b	c
Pt ₂ = 390	54,318	54,193	54,293	53,506
Me ₂ = 90	12,535	—	—	—
S ₃ = 96	13,370	13,069	—	12,971
Cl ₄ = 142	19,777	18,950	19,949	—
	<u>718</u>			
	100,000			

Att sammansättningen motsvarar den formel här angifvits, anser jag framgå af förhållandet vid dekomposition med silfversulfat eller silfverniträt.

Vid sammanskakning med lösningar af dessa salter sker omsättning under afskiljande af klorsilfver. Vore föreningen ett dubbelsalt af platina-klorur, borde vid denna reaktion den senare afskiljas såsom sådan eller såsom platoklorsilfver.

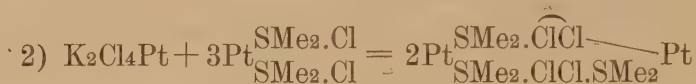
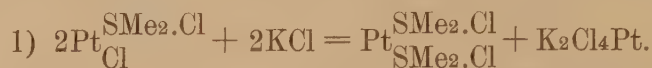
Filtratet från klorsilfret bildar en rödgul vätska. Om till denna sättes klorkalium, utfälles platometylsulfinklorid och efter filtrering en gul vätska, som vid upphettning blir allt mera rödaktig. Efter afdunstning till torrhet återstår en blandning af öfverskjutande klorkalium, platoklorkalium, platometylsulfinklorid och det här afhandlade dubbelsaltet, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl}.\text{Me}_2\text{S} \end{smallmatrix} \text{Cl} \text{---} \text{Pt}$. Af dessa senare, som tydligen äro sekundära produkter, är platoklorkalium till mängden öfvervägande.

Vid ett tillfälle utgick jag ifrån 8,8 gm af föreningen i fråga, dekomponerade detta med silfverniträt, afvägdt efter 4 mol. Det afskilda klorsilfret uttvättades fullständigt på filtrum, och hela det samlade filtratet fälades med klorkalium. Den dervid afskilda platometylsulfinkloriden, omkristalliserad vägde 4,86 gm.

Beräknas huru mycket platometylsulfinklorid bör erhållas af den använda mängden af dubbelsaltet enligt $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl}.\text{Me}_2\text{S} \end{smallmatrix} \text{Cl} \text{---} \text{Pt}$ (718) : $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2\text{Cl} \\ \text{SMe}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ (390) = 8,8 : x, så erhålles x = 4,77 gm.

Således har påtagligen vid försöket genom fällning med klorkalium erhållits tillbaka precis samma mängd platometylsulfinklorid, som enligt den här angifna formeln bör finnas i den afvägda quantiteten.

Det gula filtratet från denna fällning måste således innehålla den återstående komponenten af föreningen eller $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}}$. Att jag ej erhöll denna såsom sådan utan i stället den nämnda blandningen, för mig till antagandet, att platosemimetylsulfinklorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}}$, lätt omsattes till platinaklorur och platometylsulfinklorid. Förloppet finge enligt detta antagande sitt enkla uttryck i följande reaktionsformler:



En omständighet, som jag vid detta försök iaktog, anser jag förtjäna att anföras. Den ur nitratets lösning genom fällning med klorkalium omedelbart afskilda metylsulfinkloriden var nästan ren platometylsulfinklorid liksom förhållandet är, när denna senare utfälles ur det rena sulfatets eller nitratets lösning. Den quantitet deremot, som erhöles genom extraktion af afdunstningsåterstoden med kloroform, var en blandning af platometyl- och platosemidimetylsulfinklorid. Detta öfverensstämmer med hvad jag, såsom redan på flera ställen är anfördt, städse iakttagit, då klorid vare sig nybildas vid lägre temperatur af metylsulfid och platoklorkalium eller uppstår genom sönderdelning af platodimetylsulfinklorid.

Ifrågavarande dubbelsalt erhöil jag först vid försök att framställa dubbelsalt af platina-klorur och platometylsulfinklorid. Något sådant har jag ej erhållit. I hvilka relativa mängder jag än låtit platometylsulfinklorid och platoklorkalium inverka på hvarandra har jag städse erhållit den beskrifna föreningen, under det att öfverskjutande platoklorkalium kvarblifvit oförändradt.

V. Platinmetylsulfin, $\text{Pt}_{\text{SMe}_2}^{\text{IV SMe}_2}$.

Såsom redan är nämndt, kan platinans mättningskapacitet i metylsulfinsradikalen stegras till 4-atomighet genom inverkan af de fria haloiderna i likhet med hvad fallet är med flera andra kopplade platinaradikaler¹. Sålunda har jag erhållit följande föreningar.

¹ BLOMSTRAND, Journ. f. pr. Chemie. Bd. 27 (1883) p. 192.

Cl
 $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, erhölls genom att i en lösning
 Cl

af platometylsulfinklorid i kloroform inleda klor, då den afskildes såsom en gul pulverformig fällning. Den är olöslig i vatten, alkohol och kloroform. Vid upphettning sönderdelas den vid 218° utan att först smälta.

Analys.

0,3491 gm lemnade 0,1480 gm Pt.

I procent.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt = 195	42,299	42,394
Me ₄ = 60	13,015	—
S ₂ = 64	13,883	—
Cl ₄ = 142	30,803	—
461	100,000	

Br
 $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, bildas såsom en fällning, då
 Br

brom sättes till en lösning af platometylsulfinklorid i kloroform.

Den utgör ett orangegult pulver, olösligt i alkohol, vatten och kloroform.

Analys:

0,1798 gm gaf 0,0624 gm Pt.

I procent.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt = 195	35,455	34,755
Me ₄ = 60	10,909	—
S ₂ = 64	11,636	—
Br ₂ = 160	29,091	—
Cl ₂ = 71	12,909	—
550	100,000	

Br
 $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Br} \\ \text{SMe}_2.\text{Br} \end{smallmatrix}$, erhålles, då till platometylsulfon-
 Br

bromidens lösning i kloroform sättes brom. Dervid fälles föreningen såsom ett cinnoberrött, glänsande pulver.

Olöslig i vatten, alkohol och kloroform och sönderdelas utan att smälta vid omkring 220°.

Analys:

0,2202 gm lemnade 0,0672 gm Pt, 0,2555 gm AgBr och 0,1555 gm Pt, 0,1087 gm Br, 0,0214 gm S.

I procent.

		Beräknadt:	Funnet:
Pt	= 195	30,516	30,518
Me ₄	= 60	9,390	—
S ₂	= 64	10,016	9,718
Br ₄	= 320	50,078	49,364
	639	100,000	

J

Jodplatinmetylsulfinklorid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Cl} \\ \text{SMe}_2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, fälles, då lösningar af platometylsulfinklorid och jod i kloroform blandas.

Bildar ett grönsvart glänsande pulver, olösligt i vatten, alkohol och kloroform.

Analys:

0,2083 gm gaf 0,0625 gm Pt.

I procent.

		Beräknadt:	Funnet:
Pt	= 195	30,279	30,005
Me ₄	= 60	9,317	—
S ₂	= 64	9,938	—
Cl ₂	= 71	11,025	—
J ₂	= 254	39,441	—
	644	100,000	

J

Jodplatinmetylsulfimbromid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SMe}_2.\text{Br} \\ \text{SMe}_2.\text{Br} \end{smallmatrix}$, fälles, då lösningar af platometylsulfimbromid och jod i kloroform blandas.

tylsulfimbromid och jod i kloroform hopblandades och utgör ett svart glänsande pulver.

Olöslig i vatten, alkohol och kloroform.

Analys:

0,1784 gm lemnade 0,0474 gm Pt.

I procent:

	Beräknadt:	Funnet:
Pt = 195	26,603	26,570
Me ₄ = 60	8,186	—
S ₂ = 64	8,731	—
Br ₂ = 160	21,828	—
J ₂ = 254	34,652	—
451	100,000	

Jodplatinmetylsulfinjodid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{SMe}_2 \\ \text{SMe}_2 \\ \text{J} \end{smallmatrix}$. Framställes genom att blanda lös-

ningar af platometylsulfinjodid och jod i kloroform, då föreningen utfaller såsom ett svartgrönt glänsande pulver.

Olösligt i vatten, alkohol och kloroform.

Analys:

0,2824 gm lemnade 0,0666 gm Pt och 0,1560 gm BaSO₄, motsvarande 0,0214 gm S.

I procent.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt = 195	23,579	23,584
Me ₄ = 60	7,255	—
S ₂ = 64	7,739	7,577
J ₄ = 508	61,427	—
827	100,000	



